

## 明細書

## 結晶製造方法および装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、結晶製造方法および装置に関し、より詳細には、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法などにより、大型で高品質の結晶を作製するための結晶製造方法および装置に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、結晶の作製方法として、予め液化した原料の表面に種子結晶を接触させ、液化した原料の温度を下げることにより、種子結晶を核として結晶を成長させる方法が知られている。このような方法には、溶液から結晶を成長させる「TSSG (Top-Seed ed-Solution-Growth) 法」(例えば、特許文献1参照)と、融液から結晶を成長させる「引き上げ法」(例えば、特許文献2参照)とが知られている。いずれの方法も、結晶径、すなわち結晶成長量を制御するため、液化した原料の温度を、一定の冷却速度に加えて、0.1～数十度の温度幅で調整する必要がある。この温度調整によって、成長時の成長速度が結晶の部位ごとに変化し、結果として結晶の結晶品質が変動するという第1の問題があった。

[0003] 第1の問題を解決する方法として、垂直ブリッジマン法(例えば、特許文献3参照)、垂直温度勾配凝固法(例えば、特許文献4参照)などが知られている。垂直ブリッジマン法は、るつぼを垂直に設置して温度勾配を与える。温度分布は、加熱ヒータの出力を調整し、るつぼの下方を結晶化温度より低い低温領域とし、るつぼの上方を結晶化温度より高い高温領域とする。加熱ヒータの出力を一定のままで、るつぼを低温領域に移動させて冷却することにより結晶を成長させる。一方、垂直温度勾配凝固法は、るつぼを垂直に固定する。温度分布は、加熱ヒータの出力を調整し、下方を結晶化温度より低い低温領域とし、上方を結晶化温度より高い高温領域とする。この温度勾配を維持したまま、加熱ヒータの出力を変化させて、るつぼの下方から冷却することにより結晶を成長させる。

[0004] 図1を参照して、従来の垂直ブリッジマン法による結晶の作製方法について説明す

る。るっぽ1内に原料を充填し、加熱液化させて液体原料2とする。結晶作製炉は、るっぽ1の下方が結晶化温度より低い低温領域であり、るっぽ1の上方が結晶化温度より高い高温領域である温度分布5を有する。加熱ヒータの出力を一定のままで、るっぽ1を一定速度で低温領域へ、すなわち下部へ移動させることにより、液体原料2を冷却する。結晶化温度に達した結晶3は、種子結晶4を核として結晶成長する。

[0005] 図2を参照して、従来の垂直温度勾配凝固法による結晶の作製方法について説明する。るっぽ1内に原料を充填し、加熱液化させて液体原料2とする。結晶作製炉は、るっぽ1の下方が結晶化温度より低い低温領域であり、るっぽ1の上方が結晶化温度より高い高温領域である温度分布5を有する。るっぽ1の炉内位置を固定したまま、図に示したように温度勾配を維持したまま、加熱ヒータの出力を変化させて、るっぽ1の温度を一定速度で降下させる。温度分布を変えることにより、結晶化温度に達した結晶3は、種子結晶4を核として結晶成長する。

[0006] 従来の垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法において、結晶の形状は、るっぽの形状で規定されるから、結晶成長量を制御するための温度調整が不要である。従って、一定の成長速度を維持して結晶を成長させることができ、結晶品質の変動を抑制することができる。すなわち、第1の問題を解決することができる。

[0007] しかし、InドープGaAs結晶などのドーパントを添加した結晶を成長させる場合、偏析係数が1でないために、予め原料に添加した濃度のドーパントが、その濃度を維持したまま結晶に取り込まれない。この現象により、原料のドーパント濃度は、結晶が成長するにしたがって変化し、結晶のドーパント濃度も変化する。また、固溶体結晶を成長させる場合、結晶化するときに、液化した原料組成と結晶組成とが異なるために、結晶の組成が変化する。従って、いずれの場合も一定組成の結晶を製造することができないという第2の問題もあった。

[0008] 結晶化時の液化した原料組成と結晶組成とが異なるために組成が変化する固溶体結晶を、垂直ブリッジマン法、垂直温度勾配凝固法で作製する場合について説明する。

[0009] 図3に、 $AB_xC_{1-x}$  からなる固溶体結晶の相図を示す。A, B, Cの3成分は、複数元素から構成されていてもよい。固溶体結晶 $AB_xC_{1-x}$  は、一般的に、液相線6と固相線

7とが乖離している。液相線6のa点の液化された原料組成を用いると、固相線7のb点の組成を有する結晶が成長する。固相には成分Bがより多く取り込まれるため、液相中の成分Bが少なくなる。そのため、結晶成長の進行に比例して、液相の組成が、a点から液相線6に沿ってc点の組成に変化し、成長結晶の組成も固相線7に沿ってd点の組成に変化する。

[0010] 従って、作製した結晶は、長さ方向に渡ってb点の組成からd点の組成に徐々に変化する。図3によれば、1本の結晶の長さ方向の組成が、 $AB_{0.8}C_{0.2}$  から $AB_{0.4}C_{0.6}$  まで変化する。成長結晶から所望の組成を取得したい場合に、所望の組成は結晶の一部分しか得られず、生産性が著しく低い。そこで、図4に示すように、結晶成長中に原料供給装置8から補給原料9を追加供給し、組成変化を抑制する方法が試みられている(例えば、特許文献2, 5, 6参照)。

[0011] しかしながら、この方法は、補給原料9の追加供給により、結晶品質の劣化、多結晶化の頻発による歩留まりの低下という第3の問題が生じる。高品質な結晶を歩留まりよく成長させるためには、結晶化温度よりも20~100度の高い処理温度(以下、ソーキング温度という)により、液化した原料を十分に分解させるソーキング処理を行って、結晶成長させる必要がある。ソーキング処理を行わずに結晶を成長させると、結晶品質の劣化、多結晶化が生ずる。補給原料を供給する場合にも、ソーキング処理を行った上で供給することが望ましい。しかしながら、従来の方法では、ソーキング処理を行った状態で補給原料を供給することができず、上述した第3の問題が生じていた。

[0012] また、補給原料9を粉末または結晶化温度に近い液体で供給するので、液体原料2の温度を変化させてしまい、結晶の成長速度を変動させてしまう。この成長速度の変動により、結晶の部位により結晶品質が変動するという第4の問題もあった。

[0013] 融液から結晶を成長させる場合、ソーキング処理に代えて、結晶化温度より十分高い温度で原料を分解させる過加熱処理を行う。過加熱処理を行わずに補給原料を供給すると、上述した第3、4の問題が生ずる。

[0014] 特許文献1:米国特許第5785898号明細書  
特許文献2:米国特許第5290395号明細書

特許文献3:米国特許第5342475号明細書

特許文献4:米国特許第4404172号明細書

特許文献5:米国特許第5788764号明細書

特許文献6:米国特許第6673330号明細書

## 発明の開示

[0015] 本発明の目的は、結晶品質を維持し、結晶組成を成長初期から成長後期まで均一にことができる結晶製造方法および装置を提供することにある。

[0016] 本発明は、このような目的を達成するために、炉内に保持されたるつぼ内の原料を加熱液化し、るつぼの下方より上方に向かって、原料を徐冷することにより結晶成長させる結晶製造方法において、るつぼが保持された炉内の上下方向の温度分布において、下方に結晶化温度より低い低温領域と、その上方に結晶化温度より高い高温領域とを含むように加熱ヒータを調整し、るつぼの上方に設置された原料供給装置から供給される補給原料を、高温領域と同じ温度に加熱してるつぼに供給することを特徴とする。

[0017] この方法によれば、結晶成長した分だけの補給原料を、初期充填原料を液化した液体原料の温度と同じ温度で供給するので、結晶の成長速度の変動を抑え、結晶品質の均一な結晶を成長させることができる。

[0018] また、高温領域の温度をソーキング温度とすることで、補給原料は、十分に高い温度で分解された液体原料となるので、多結晶などの結晶品質の劣化が生じず、原料を追加供給することができる。

[0019] また、本発明にかかる結晶製造装置は、補給原料を供給する原料供給装置と、るつぼの上方に設置され、原料供給装置から供給される補給原料を液化し、液体原料としてるつぼに落下させる反射板とを備えたことを特徴とする。

[0020] この構成によれば、結晶成長のための補給原料を、るつぼの上方に設置された反射板によって液化し、液体原料としてるつぼに落下させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、従来の垂直ブリッジマン法による結晶の作製方法を説明するための図、[図2]図2は、従来の垂直温度勾配凝固法による結晶の作製方法を説明するための

図、

[図3]図3は、 $AB_xC_{1-x}$ からなる固溶体結晶の相図、

[図4]図4は、結晶成長中に原料を追加供給し、組成変化を抑制する方法を説明するための図、

[図5]図5は、本発明の実施例1にかかる結晶の結晶製造装置の構成を示す図、

[図6]図6は、複数の原料供給装置を備えた結晶製造装置の構成を示す図、

[図7]図7は、本発明の実施例2にかかる結晶の結晶製造装置の構成を示す図、

[図8]図8は、本発明の実施例3にかかる結晶の結晶製造装置の構成を示す図、

[図9A]図9Aは、本発明の一実施形態にかかるロート型反射板を示す上面図、

[図9B]図9Bは、本発明の一実施形態にかかるロート型反射板を示す側面図、

[図9C]図9Cは、ロート型反射の他の形態を示す上面図、

[図9D]図9Dは、ロート型反射の他の形態を示す上面図、

[図9E]図9Eは、ロート型反射の他の形態を示す上面図、

[図10A]図10Aは、本発明の一実施形態にかかるラッパ型反射板を示す上面図、

[図10B]図10Bは、本発明の一実施形態にかかるラッパ型反射板を示す側面図、

[図10C]図10Cは、ラッパ型反射板の他の形態を示す上面図、

[図10D]図10Dは、ラッパ型反射板の他の形態を示す上面図、

[図10E]図10Eは、ラッパ型反射板の他の形態を示す上面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について詳細に説明する。本実施形態は、例示であって、本発明の範囲を逸脱しないように種々の変更あるいは改良を行いうることは言うまでもない。

## 実施例 1

[0023] 図5に、本発明の実施例1にかかる結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、大型の $KTa_xNb_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置18から供給される補給原料19を液化し、ソーキング処理を行った上で、液体原料21としてつぼ11に落下させるロート型反射板20を、るつぼ11の上方に設けている。

[0024] 最初に、K:Ta:Nb=50:25:25の比率の原料を、炭酸カリウム、酸化タンタル、酸化ニオブより作製し、重量500gの原料を2インチ径るつぼ11に充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、るつぼ11上部の温度が、るつぼ11下部の温度より高温である温度分布15となるように昇温し、初期充填原料の液化およびソーキング処理を行う。ここで、るつぼ11下部の温度は、原料組成で決まる結晶化温度よりも低く、るつぼ11上部の温度は、結晶化温度よりも高いソーキング温度とする。このとき、種子結晶14が融けないようにすることは言うまでもない。実施例1では、結晶化温度を1180度とし、ソーキング温度を1280度とし、10時間保持した。

[0025] 次に、原料供給装置18に、K:Ta:Nb=50:40:10の比率の補給原料19を500g充填する。最初に充填した原料の組成がK:Ta:Nb=50:25:25であるから、 $KTa_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ 系の相図から、 $KTa_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ の結晶が成長する。従って、結晶の成長に従って消費した量に等しい原料を供給するため、補給原料19の組成は、K:Ta:Nb=50:40:10となる。

[0026] るつぼ11を、2mm/日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置18から補給原料19を加熱したロート型反射板20に落下させる。ロート型反射板20は、例えば、白金からなる。ロート型反射板20は、るつぼ11からの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、ロート型反射板20を加熱するための加熱機構を必要とせずに、補給原料19を液化することができる。ロート型反射板20は、その表面温度がソーキング温度1280度となるように、上下方向の位置を調整する。もちろん、ロート型反射板20に、例えば加熱ヒータなどの加熱機構を備え、液体原料21の温度を、上述したるつぼ11上部の温度と一致させるようにしてもよい。

[0027] なお、ロート型反射板20の位置は、るつぼ11の上方に設置されるのであれば、るつぼ11と運動して動いてもよいし、液体原料21の供給温度を調整するために、るつぼ11とは独立に動くようにしてもよい。ロート型反射板20の表面積は、るつぼ11からの輻射熱、炉内の熱対流により、ソーキング温度まで加熱されるように、十分に大きくすることが望ましい。また、補給原料19が落下しても、温度変動が小さくなるように、十分な熱容量があることが望ましい。

[0028] 原料の供給量は、結晶の成長によって消費した量に一致させる。使用した2インチ

径るつぼは、定径部における2mm厚の結晶が13gとなるので、補給原料19の供給速度は13g／日となる。この供給速度を分単位に換算して、9mg／分の速度で補給原料19を供給する。原料供給装置18の配置は、補給原料19がロート型反射板20の内面に落下するように、ロート型反射板20に対して相対的にずらしている。これにより、補給原料19は、ロート型反射板20の内面を落下しながら液化する。ロート型反射板20の傾斜面の角度は、液化した原料が傾斜面に1時間滞在するように調整した。補給原料19は、ロート型反射板20の内面を落下する間に、ソーキング処理された液体原料21となり、ロート型反射板20を通って、るつぼ11の中に安定的に供給される。

- [0029] このようにして、結晶成長した分だけの原料を、ソーキング処理を行い、初期充填原料を液化した液体原料12と同じ温度の液体原料21として供給するので、液体原料12の温度と組成とを常に一定に保つことができる。また、補給される液体原料21は、ソーキング処理され十分に分解されているので、組成変化のない高均一な成長結晶13を安定に成長させることができる。
- [0030] 比較例として、ロート型反射板20を設置せずに、同様の結晶製造を行った。補給原料19は、固体の状態で供給された。成長した結晶には、実施例1で製造した結晶と比較して、変動幅の大きい組成変動縞が成長した領域に内在した。これは、補給原料を供給することにより、液体原料12の温度が低下し、その温度変動によって成長速度が変動し、変動幅が増大したと考えられる。
- [0031] 図6に、複数の原料供給装置を備えた結晶製造装置の構成を示す。上述した例において、K:Ta:Nb=50:40:10の比率の補給原料19を供給する原料供給装置18を複数の供給装置に分けることもできる。すなわち、K:Ta=50:50の補給原料19aを供給する原料供給装置18aと、K:Nb=50:50の補給原料19bを供給する原料供給装置18bとを、ロート型反射板20の上部に配置する。各々の原料供給装置は、各々の補給原料の落下量が4:1となるように調整して、補給原料19a, 19bが、ロート型反射板20の表面を落下しながらゆっくり液化し、ソーキング温度で十分に分解された液体原料21となるようにする。

## 実施例 2

[0032] 図7に、本発明の実施例2にかかる結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、長尺の $KTa_xNb_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置18から供給される補給原料19を液化し、ソーキング処理を行った上で、液体原料21としてるつぼ11に落下させるロート型反射板20を、るつぼ11の上方に設けている。

[0033] 最初に、K:Ta:Nb=50:25:25の比率の原料を、炭酸カリウム、酸化タンタル、酸化ニオブより作製し、重量500gの原料を2インチ径るつぼ11に充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、るつぼ11上部の温度が、るつぼ11下部の温度より高温である温度分布15となるように昇温し、初期充填原料の液化およびソーキング処理を行う。ここで、るつぼ11下部の温度は、原料組成で決まる結晶化温度よりも低く、るつぼ11上部の温度は、結晶化温度よりも高いソーキング温度とする。このとき、種子結晶14が融けないようにすることは言うまでもない。実施例2では、結晶化温度を1180度とし、ソーキング温度を1280度とし、10時間保持した。

[0034] 次に、原料供給装置18に、K:Ta:Nb=50:40:10の比率の補給原料19を1000g充填する。最初に充填した原料の組成がK:Ta:Nb=50:25:25であるから、 $KTaO_3-KNbO_3$  系の相図から、 $KTa_{0.8}Nb_{0.2}O_3$  の結晶が成長する。従って、結晶の成長に従って消費した量に等しい原料を供給するため、補給原料19の組成は、K:Ta:Nb=50:40:10となる。

[0035] るつぼ11を、1mm/日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置18から補給原料19を加熱したロート型反射板20に落下させる。ロート型反射板20は、例えば、白金からなる。ロート型反射板20は、るつぼ11からの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、ロート型反射板20を加熱するための加熱機構を必要とせずに、補給原料19を液化することができる。ロート型反射板20は、その表面温度がソーキング温度1280度となるように、上下方向の位置を調整する。

[0036] 原料の供給量は、結晶の成長によって消費した量に一致させる。使用した2インチ径るつぼは、定径部における1mm厚の結晶が7gとなるので、補給原料19の供給速度は7g/日となる。この供給速度を分単位に換算して、5mg/分の速度で補給原料19を供給する。原料供給装置18の配置は、補給原料19がロート型反射板20の

内面に落下するように、ロート型反射板20に対して相対的にずらしている。これにより、補給原料19は、ロート型反射板20の内面を落下しながら液化する。ロート型反射板20の傾斜面の角度は、液化した原料が傾斜面に1時間滞在するように調整した。補給原料19は、ロート型反射板20の内面を落下する間に、ソーキング処理された液体原料21となり、ロート型反射板20を通って、るっぽ11の中に安定的に供給される。

[0037] ロート型反射板20を固定し長尺結晶を作製する場合は、結晶成長とともにるっぽ11とロート型反射板20との距離が長くなる。このため、液化した液体原料21は、重力により落下速度が早くなり、ミルククラウン状に飛散する。そこで、ロート型反射板20をるっぽ11の下降速度と同じ速度で下降させることにより、るっぽ11とロート型反射板20の距離を一定に保持する。距離を一定に保つことで、溶液組成12の飛散を抑制することができる。

[0038] このようにして、結晶成長した分だけの原料を、ソーキング処理を行い、初期充填原料を液化した液体原料12と同じ温度の液体原料21として供給するので、液体原料12の温度と組成とを常に一定に保つことができる。また、液体原料21は、ソーキング処理され十分に分解されているので、組成変化のない高均一な成長結晶13を安定に成長させることができる。

### 実施例 3

[0039] 図8に、本発明の実施例3にかかる結晶の結晶製造装置を示す。垂直ブリッジマン法により、 $KTa_xNb_{1-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 結晶を作製する場合について示す。結晶製造装置は、原料供給装置18から供給される補給原料19を液化し、ソーキング処理を行った上で、液体原料21としてるっぽ11に落下させるラッパ型反射板22を、るっぽ11の上方に設けている。

[0040] 最初に、K:Ta:Nb=50:25:25の比率の原料を、炭酸カリウム、酸化タンタル、酸化ニオブより作製し、重量500gの原料を3インチ径るっぽ11に充填して、結晶作製炉内に保持する。結晶作製炉内を、るっぽ11上部の温度が、るっぽ11下部の温度より高温である温度分布15となるように昇温し、初期充填原料の液化およびソーキング処理を行う。ここで、るっぽ11下部の温度は、原料組成で決まる結晶化温度よりも

低く、るっぽ11上部の温度は、結晶化温度よりも高いソーキング温度とする。このとき、種子結晶14が融けないようにすることは言うまでもない。実施例3では、結晶化温度を1180度とし、ソーキング温度を1230度とし、20時間保持した。

[0041] 次に、原料供給装置18に、K:Ta:Nb=50:40:10の比率の補給原料19を500g充填する。最初に充填した原料の組成がK:Ta:Nb=50:25:25であるから、 $KTa_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ 系の相図から、 $KTa_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ の結晶が成長する。従って、結晶の成長に従って消費した量に等しい原料を供給するため、補給原料19の組成は、K:Ta:Nb=50:40:10となる。

[0042] るっぽ11を、2mm／日の速度でゆっくり下降させるとともに、原料供給装置18から補給原料19を加熱したラッパ型反射板22に落下させる。ラッパ型反射板22は、例えば、白金からなる。ラッパ型反射板22は、るっぽ11からの輻射熱、炉内の熱対流により加熱されているので、ラッパ型反射板22を加熱するための加熱機構を必要とせずに、補給原料19を液化することができる。ラッパ型反射板22は、その表面温度がソーキング温度1230度となるように、上下方向の位置を調整する。もちろん、ラッパ型反射板22に、例えば加熱ヒータなどの加熱機構を備え、液体原料21の温度を、上述したるっぽ11上部の温度と一致させるようにしてもよい。

[0043] なお、ラッパ型反射板22の位置は、るっぽ11の上方に設置されるのであれば、るっぽ11と運動して動いてもよいし、液体原料21の供給温度を調整するために、るっぽ11とは独立に動くようにしてもよい。ラッパ型反射板22の表面積は、るっぽ11からの輻射熱、炉内の熱対流により、ソーキング温度まで加熱されるように、十分に大きくすることが望ましい。また、補給原料19が落下しても、温度変動が小さくなるように、十分な熱容量があることが望ましい。

[0044] 原料の供給量は、結晶の成長によって消費した量に一致させる。使用した3インチ径るっぽは、定径部における2mm厚の結晶が55gとなるので、補給原料19の供給速度は55g／日となる。この供給速度を分単位に換算して、38mg／分の速度で補給原料19を供給する。原料供給装置18の配置は、図示したように、ラッパ型反射板22の真上でもよく、または補給原料19がラッパ型反射板22の傾斜面に落下するように、ラッパ型反射板22に対して相対的にずらしてもよい。真上にある場合には、ラッ

バ型反射板22の先端部は、三角錐の形状とするのが好適である。これにより、補給原料19は、ラッパ型反射板22の傾斜面を落下しながら液化する。ラッパ型反射板22の傾斜面の角度は、液化した原料が傾斜面に1時間滞在するように調整した。補給原料19は、ラッパ型反射板22の傾斜面を落下する間に、ソーキング処理された液体原料21となり、ラッパ型反射板22を通って、るっぽ11の中に安定的に供給される。

[0045] このようにして、結晶成長した分だけの原料を、ソーキング処理を行い、初期充填原料を液化した液体原料12と同じ温度の液体原料21として供給するので、液体原料12の温度と組成とを常に一定に保つことができる。また、液体原料21は、ソーキング処理され十分に分解されているので、組成変化のない高均一な成長結晶13を安定に成長させることができる。

[0046] 比較例として、ラッパ型反射板22を設置せずに、同様の結晶製造を行った。補給原料19は、固体の状態で供給された。成長した結晶には、実施例3で製造した結晶と比較して、変動幅の大きい組成変動縞が成長した領域に内在した。これは、補給原料を供給することにより、液体原料12の温度が低下し、その温度変動によって成長速度が変動し、変動幅が増大したと考えられる。

[0047] (反射板)

図9A～図9Eに、本発明の一実施形態にかかるロート型反射板を示す。図5～7に示した結晶の製造装置に適用できるロート型反射板20であり、図9Aは上面図を、図9Bは側面図を示す。ロート型反射板20は、上方から下方に向かって狭まるロート形状であり、底部には、液体原料21をるっぽ11に落下させる落下口31が設けられている。図9C～図9Eに示すように、ロートの内側には、らせん状の溝32と、放射状の溝33とを形成してもよい。

[0048] 図9Eにおいて、原料供給装置18から落下した粉末状の補給原料19は、ロート型反射板20の上で液化し、溝32, 33を通って流れ、落下口31からるっぽ11に落下する。溝32, 33の断面形状は、三角、四角、半円を基本とし、液化された補給原料19の粘性から最適な形状を選択する。溝32, 33の形状と傾斜面の角度とにより、補給原料19が液化した後に、ロート型反射板20の上で滞在する時間を調整することができる。本実施形態では幅5mm、深さ3mmの半円形としている。これにより、補給原料

19を安定に液化し、液体原料21として、るっぽ11へ供給することができる。

[0049] 図10A～図10Eに、本発明の一実施形態にかかるラッパ型反射板を示す。図8に示した結晶の製造装置に適用できるラッパ型反射板22であり、図10Aは上面図を、図10Bは側面図を示す。ラッパ型反射板22は、下方に向かって広がるラッパ形状である。図10C～図10Eに示すように、ラッパの外側には、らせん状の溝32と、中心から外周方向に放射状に形成された溝33とを形成してもよい。

[0050] 図10Eにおいて、原料供給装置18から落下した粉末状の補給原料19は、ラッパ型反射板22の上で液化し、溝32, 33を通って流れることができる。溝32, 33の断面形状は、三角、四角、半円を基本とし、液化された補給原料19の粘性から最適な形状を選択する。溝32, 33の形状と傾斜面の角度とにより、補給原料19が液化した後に、ラッパ型反射板22の上で滞在する時間を調整することができる。本実施形態では幅5mm、深さ3mmの半円形としている。これにより、補給原料19を安定に液化し、液体原料21として、るっぽ11へ供給することができる。

[0051] なお、本実施形態は、垂直ブリッジマン法に適用した場合について示したが、垂直温度勾配凝固法にも適用できることは明らかであり、特に説明を要しない。

[0052] 本実施形態においては、 $KTa_xNb_{1-x}O_3$ 結晶の製造方法について説明したが、他の組成の結晶の製造にも適用することができる。例えば、結晶の主成分は、周期率表Ia族とVa族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウムであり、Va族はニオブ、タンタルの少なくとも1つを含むことができる。さらに、添加不純物として周期率表Ia族、例えばリチウム、またはIIa族の1または複数種を含むこともできる。BドープSi、PドープSi、InドープGaAs、SiドープGaAs、FeドープInP結晶など、融液から作製する結晶において、ドーパントの濃度を一定にするためには、溶液を融液と、ソーキング処理を過加熱処理と、ソーキング温度を過加熱処理温度と、白金を石英ガラスまたはp-BNと読み替えて実施することにより、本実施形態と同様の効果を得ることができる。

## 請求の範囲

[1] 炉内に保持されたるつぼ内の原料を加熱液化し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料を徐冷することにより結晶成長させる結晶製造方法において、前記るつぼが保持された炉内の上下方向の温度分布において、下方に結晶化温度より低い低温領域と、その上方に結晶化温度より高い高温領域とを含むように加熱ヒータを調整し、前記るつぼの上方に設置された原料供給装置から供給される補給原料を、前記高温領域と同じ温度に加熱して前記るつぼに供給することを特徴とする結晶製造方法。

[2] 前記高温領域の温度は、ソーキング温度であることを特徴とする請求項1に記載の結晶製造方法。

[3] 前記高温領域の温度は、過加熱処理温度であることを特徴とする請求項1に記載の結晶製造方法。

[4] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVa族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウムであり、Va族はニオブ、タンタルの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の結晶製造方法。

[5] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVa族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウムであり、Va族はニオブ、タンタルの少なくとも1つを含み、添加不純物として周期率表Ia、IIa族の1または複数種を含むことを特徴とする請求項1に記載の結晶製造方法。

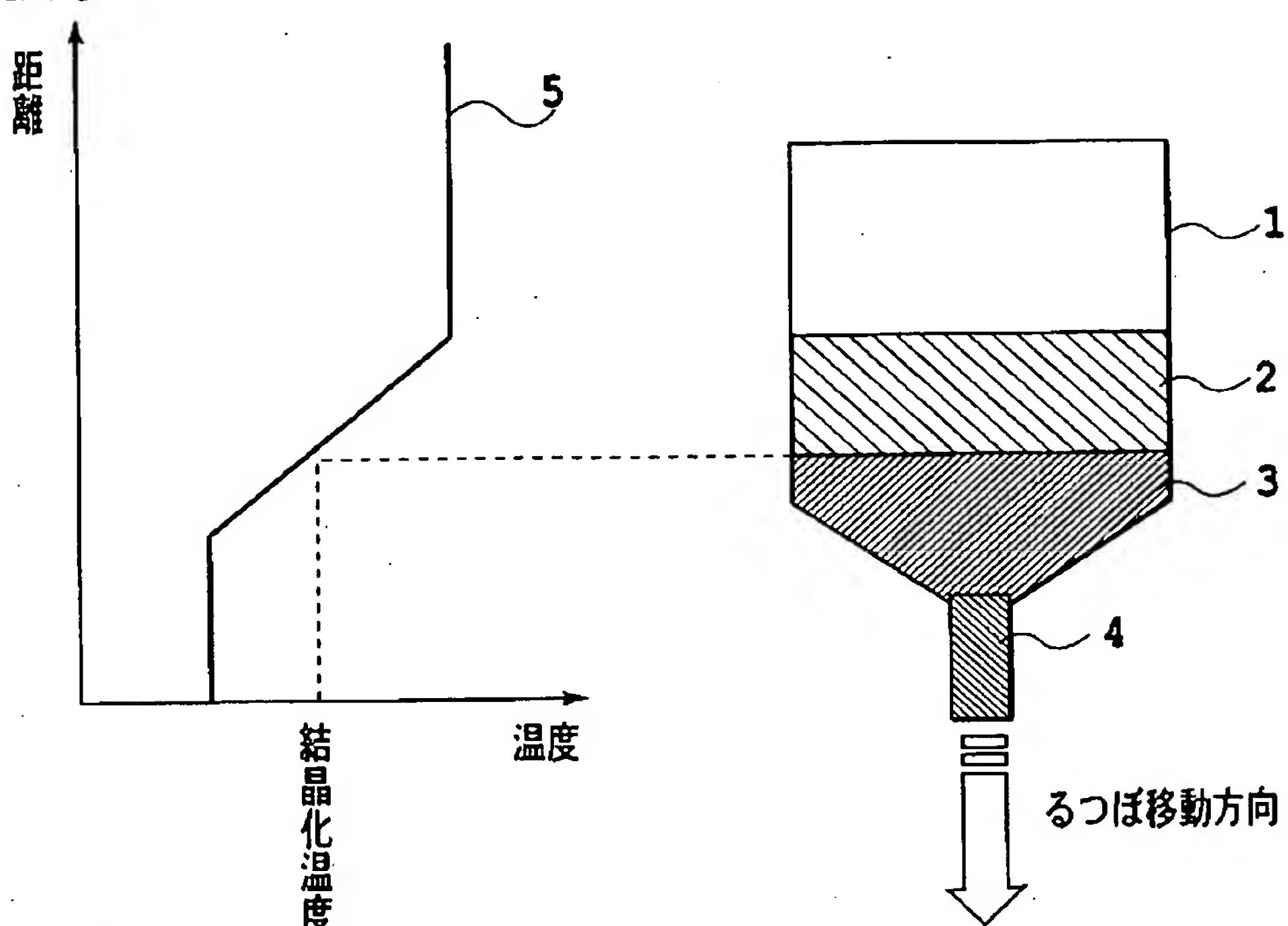
[6] 炉内に保持されたるつぼ内の原料を加熱液化し、前記るつぼの下方より上方に向かって、前記原料を徐冷することにより結晶を成長させる結晶製造装置において、補給原料を供給する原料供給装置と、前記るつぼの上方に設置され、前記原料供給装置から供給される前記補給原料を液化し、液体としてるつぼに落下させる反射板とを備えたことを特徴とする結晶製造装置。

[7] 前記反射板は、上方から下方に向かって狭まるロート形状であり、底部に、前記液体原料をるつぼに落下させる落下口が設けられていることを特徴とする請求項6に記

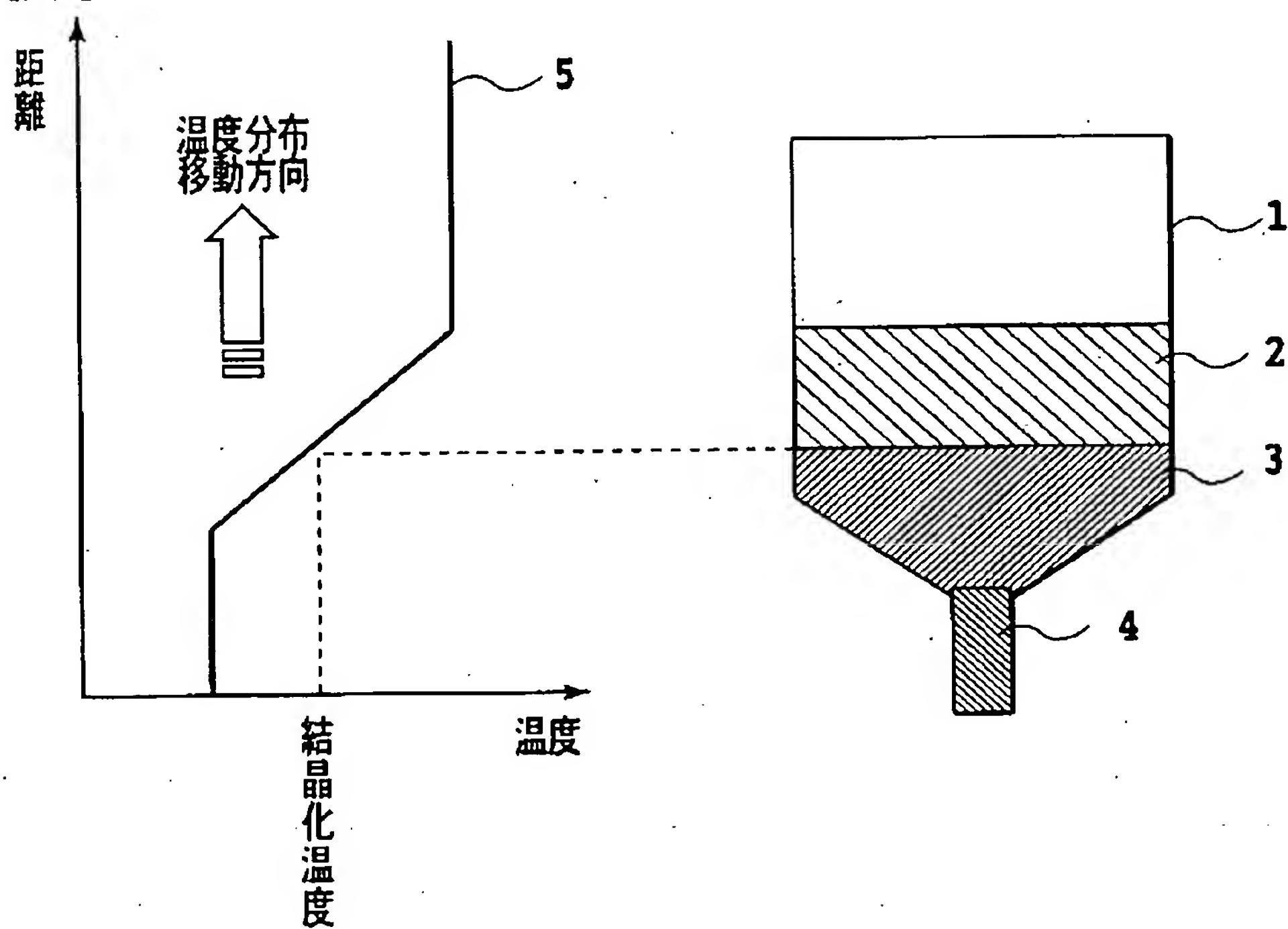
載の結晶製造装置。

- [8] 前記反射板は、ロート形状の内面に、外延から前記落下口に向けて複数の溝を有し、前記補給原料が一定時間表面に保持されているようにしたことを特徴とする請求項7に記載の結晶製造装置。
- [9] 前記反射板は、下方に向かって広がるラッパ形状であることを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。
- [10] 前記反射板は、ラッパ形状の外面に、中心から外延に向けて複数の溝を有し、前記補給原料が一定時間表面に保持されているようにしたことを特徴とする請求項9に記載の結晶製造装置。
- [11] 前記反射板は、前記るつぼとは独立に移動できるように構成されていることを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。
- [12] 前記反射板は、加熱ヒータを含むことを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。
- 。
- [13] 前記原料供給装置は、組成の異なる複数の補給原料ごとに設置され、該補給原料の各々の供給量を調整できることを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。
- [14] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVa族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウムであり、Va族はニオブ、タンタルの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。
- [15] 前記結晶の主成分は、周期率表Ia族とVa族の酸化物または炭酸塩から構成されており、Ia族はリチウム、カリウムであり、Va族はニオブ、タンタルの少なくとも1つを含み、添加不純物として周期率表Ia、IIa族の1または複数種を含むことを特徴とする請求項6に記載の結晶製造装置。

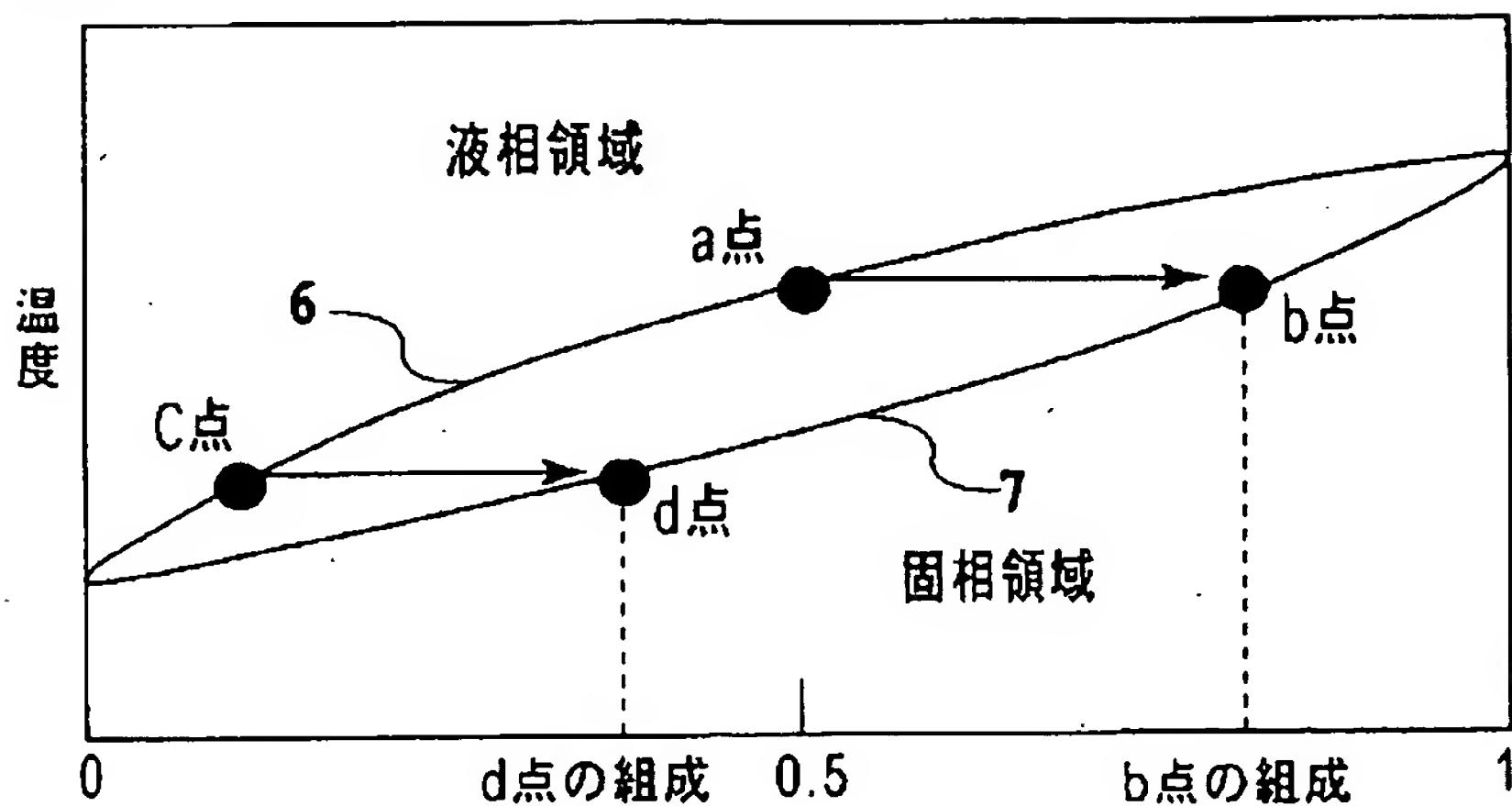
[図1]



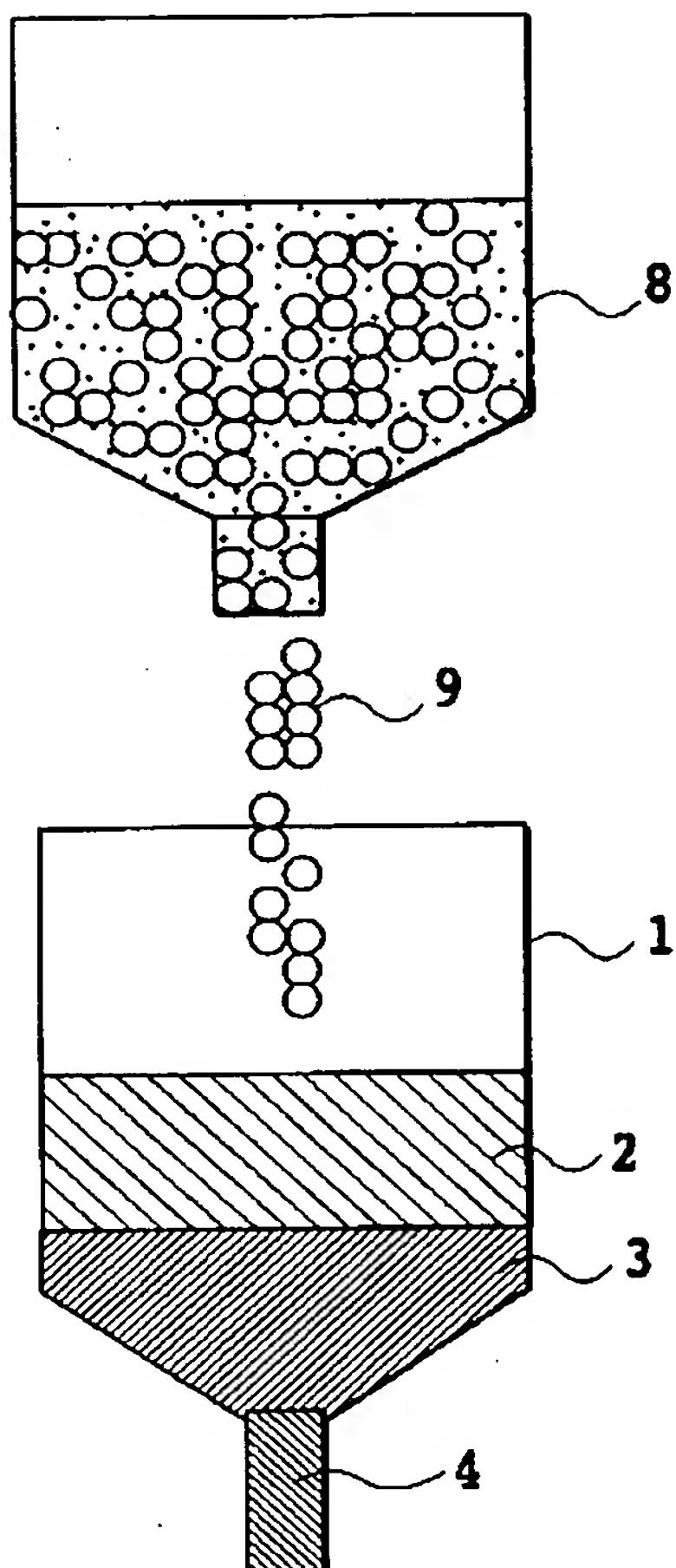
[図2]



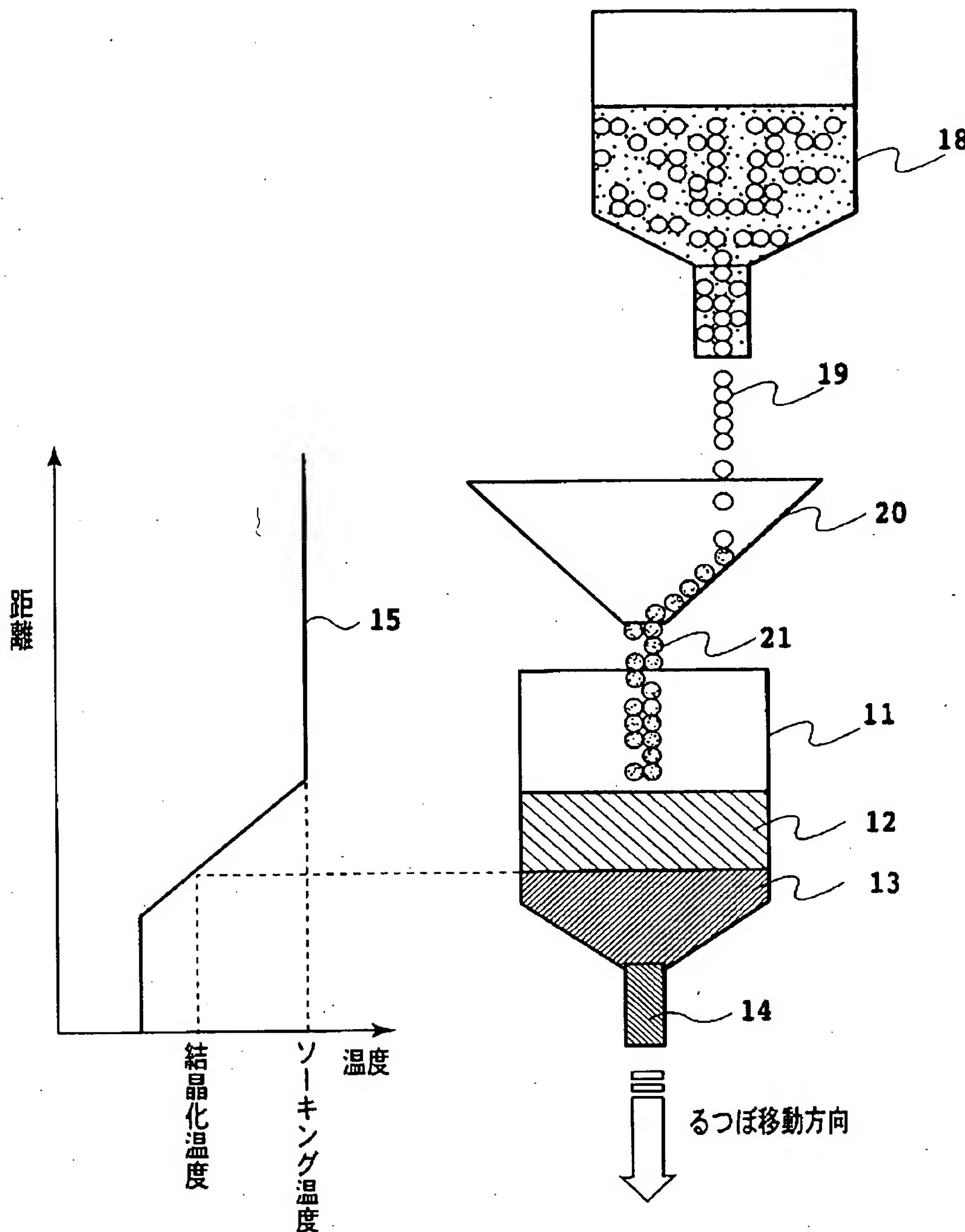
[図3]

組成 $AB_xC_{1-x}$ における $x$ の値

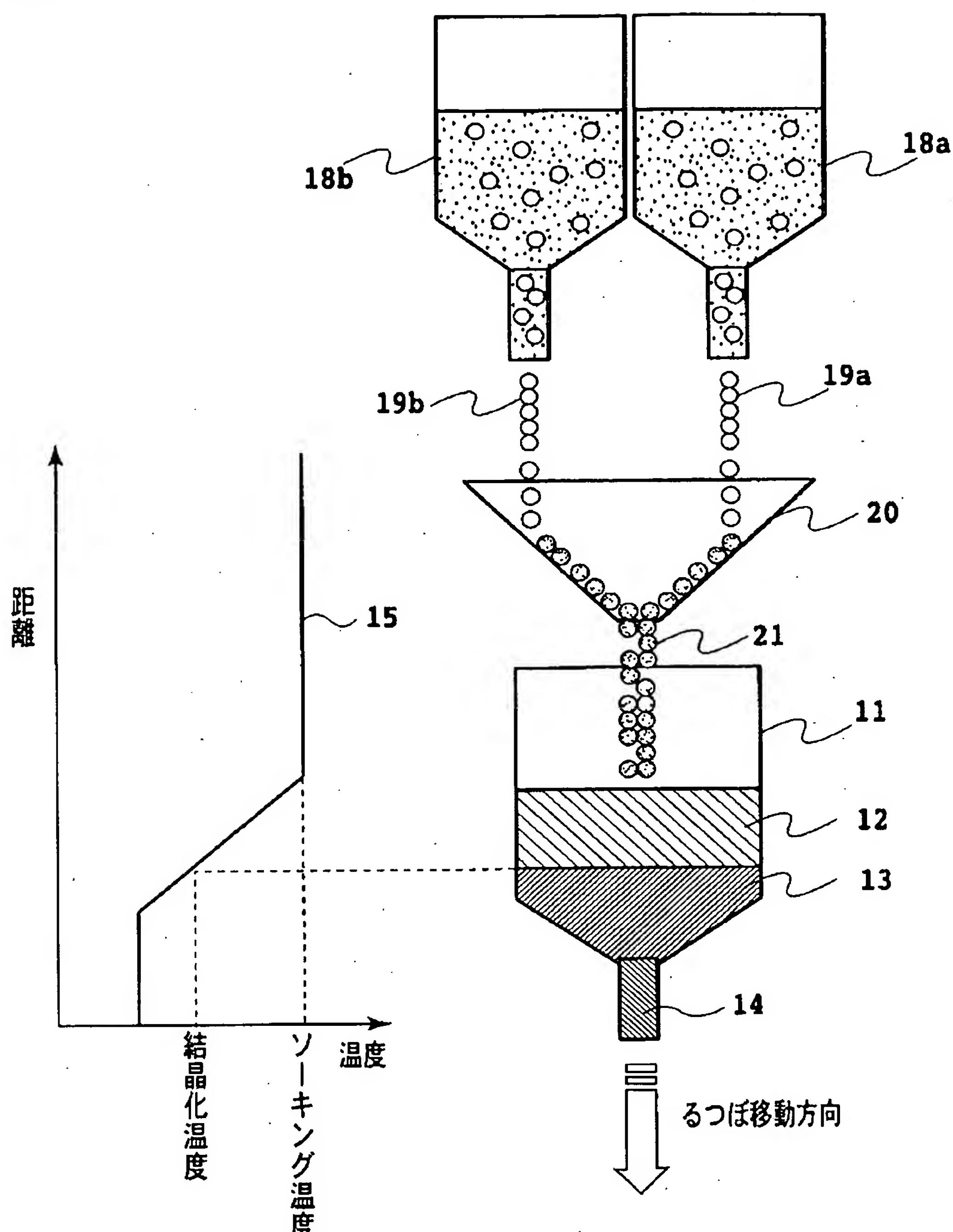
[図4]



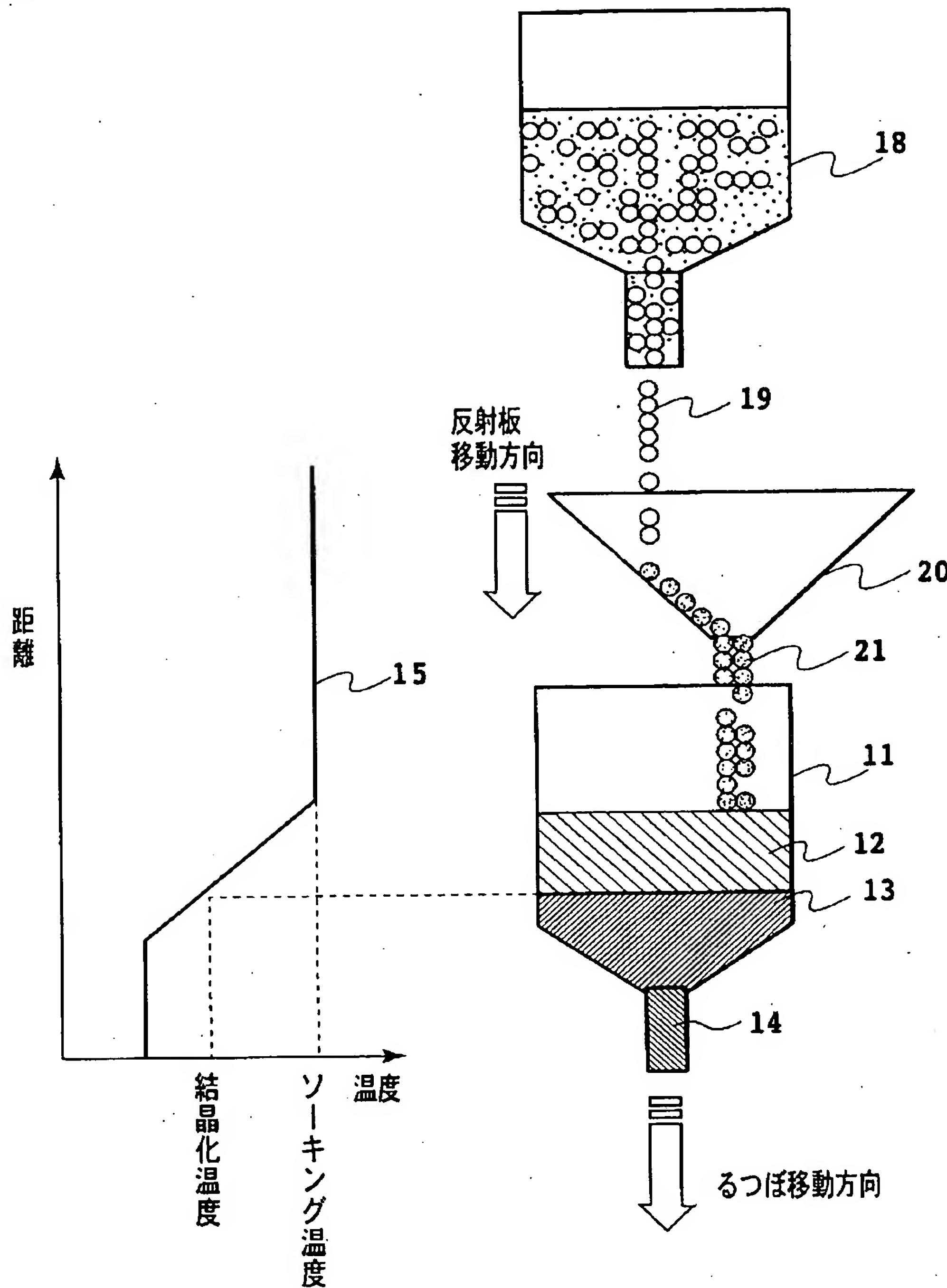
[ 5]



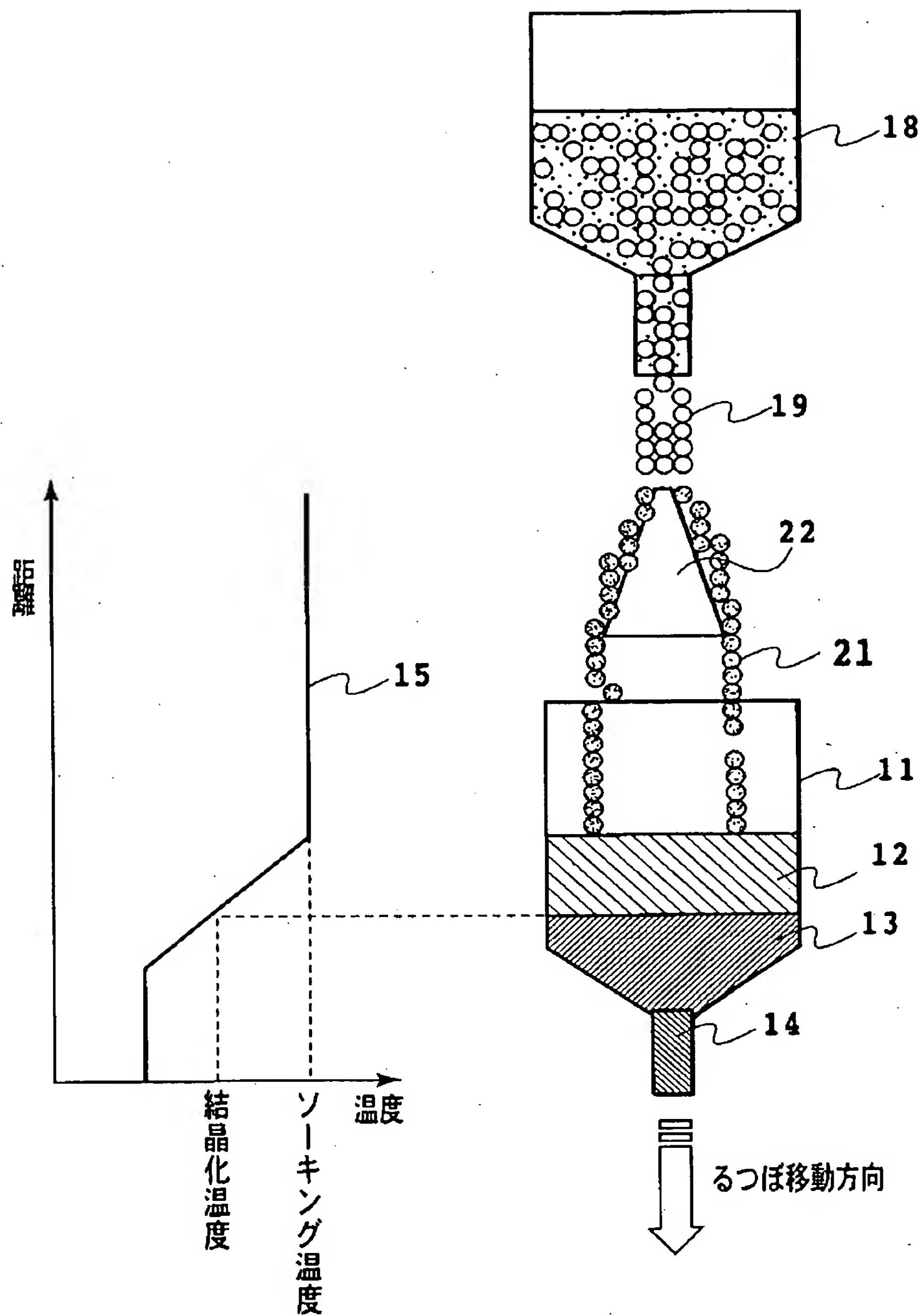
[図6]



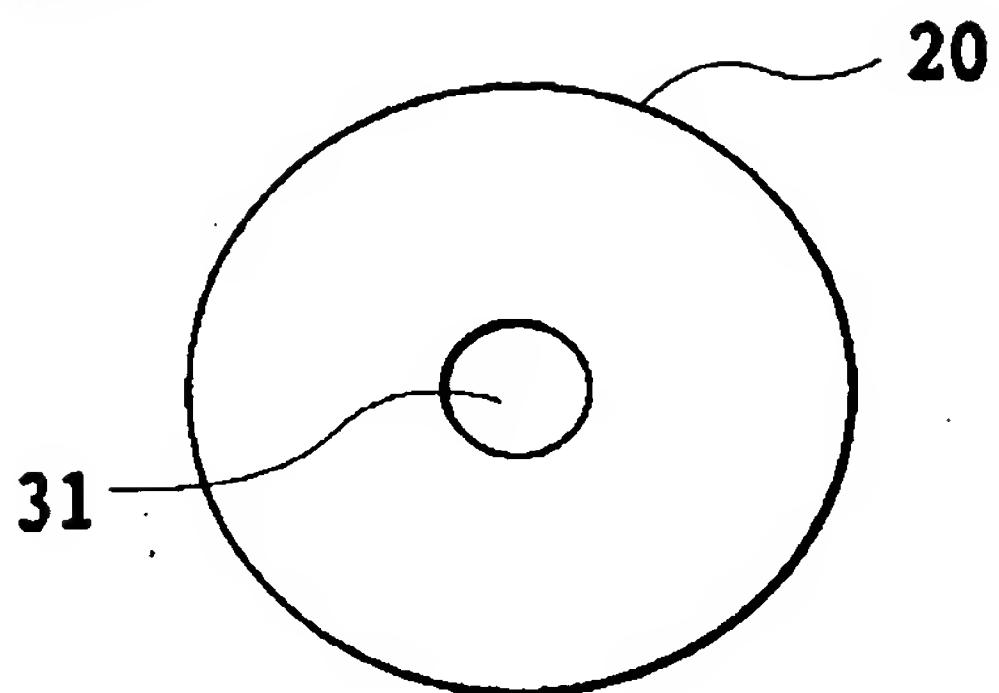
[図7]



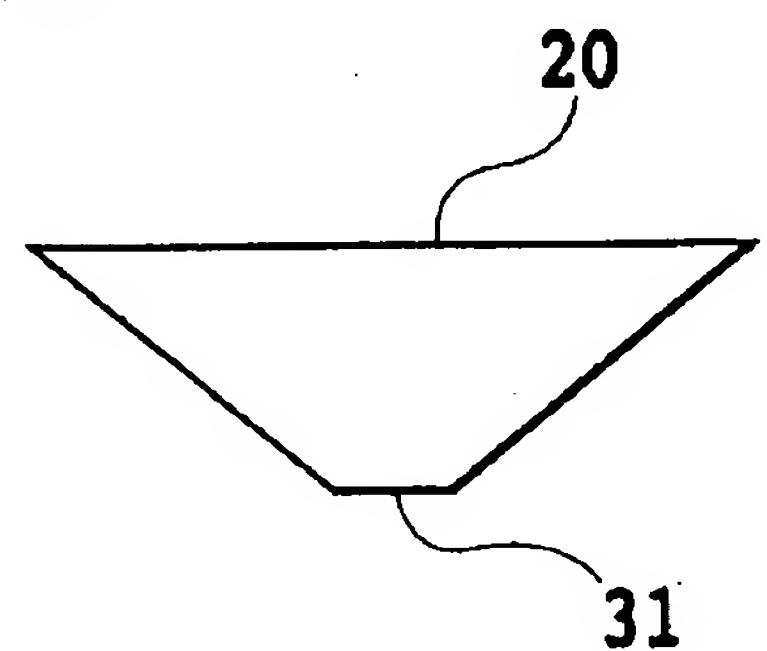
[図8]



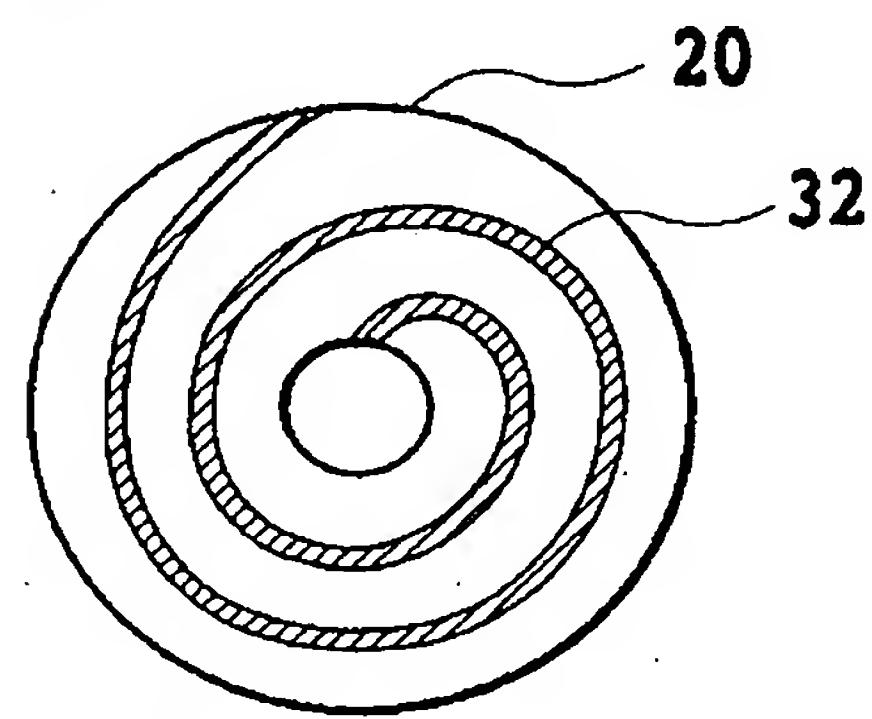
[図9A]



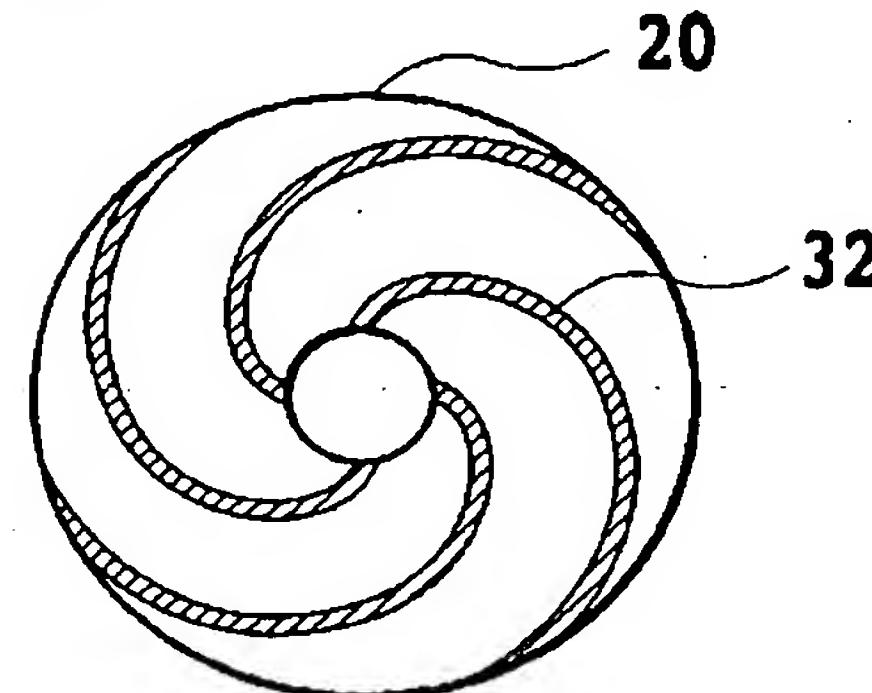
[図9B]



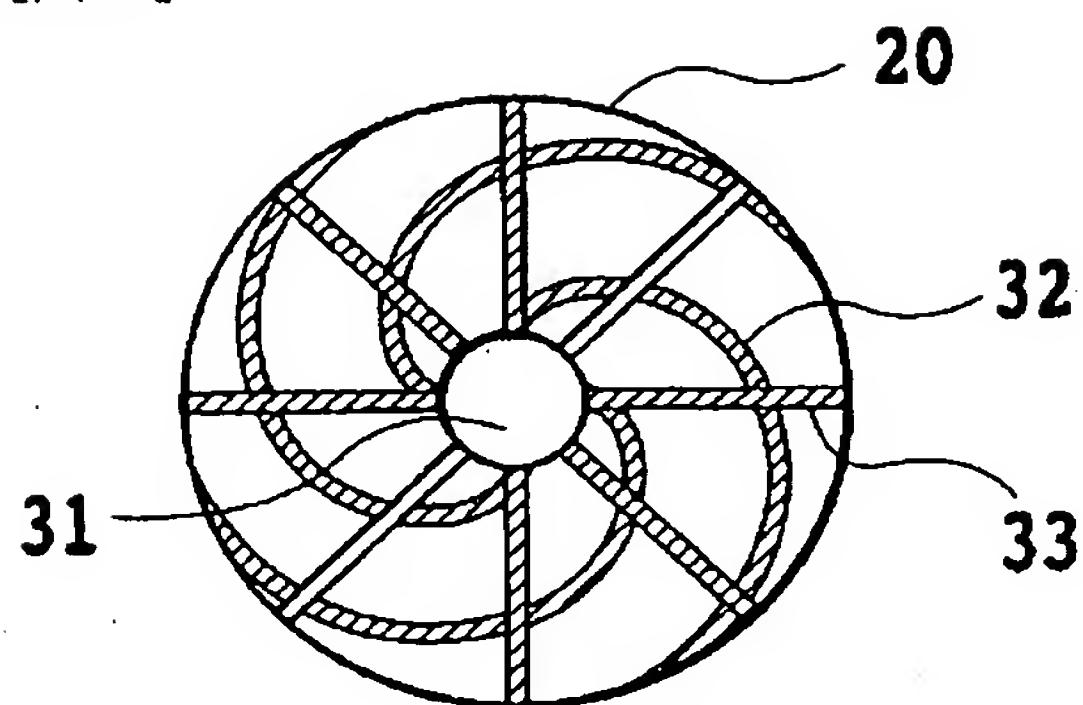
[図9C]



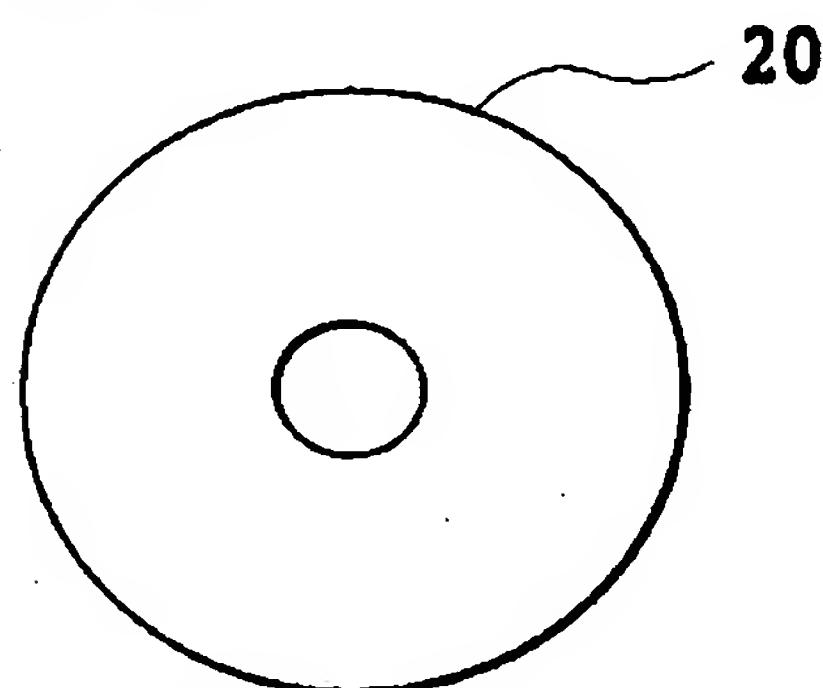
[図9D]



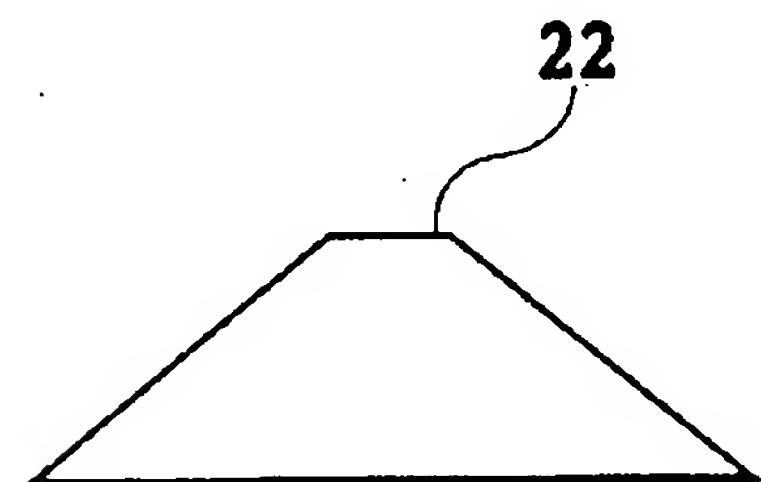
[図9E]



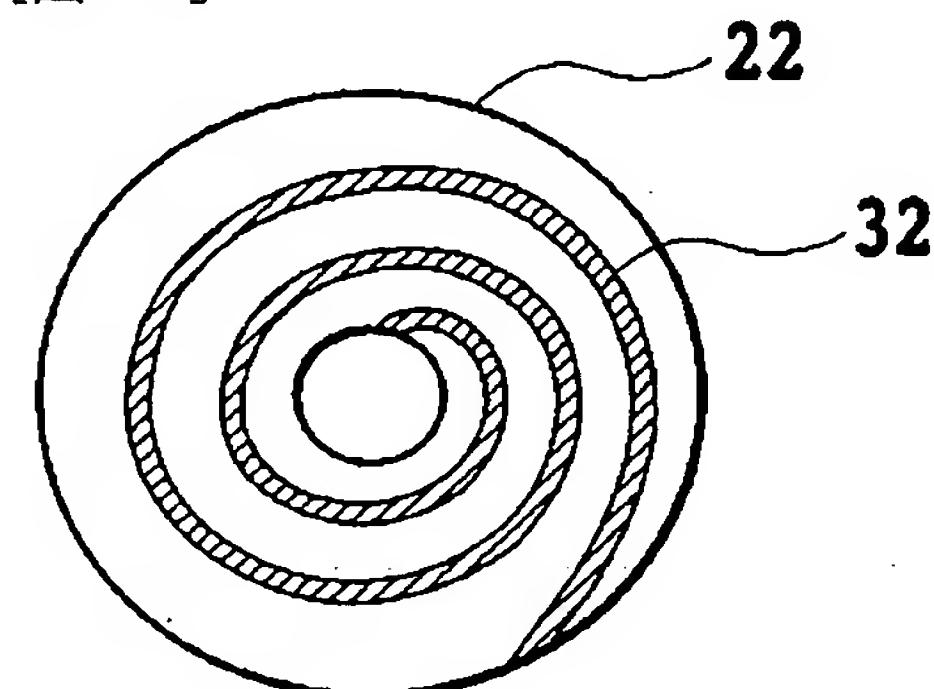
[図10A]



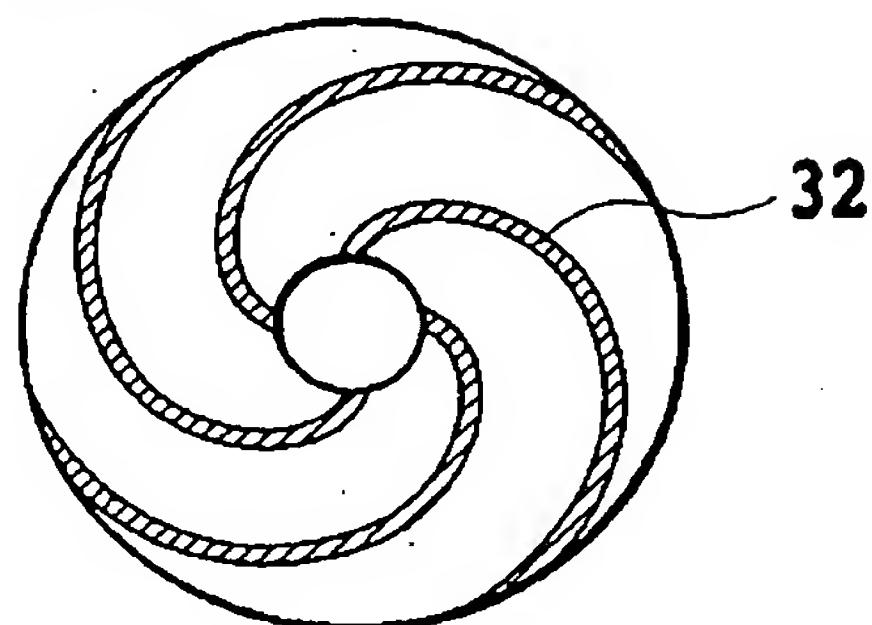
[図10B]



[図10C]



[図10D]



[図10E]

